

酶在食品工业、轻工业和环境保护上的应用分析

林建城

(莆田学院 环境与生命科学系,福建 莆田 351100)

关键词:淀粉酶;果胶酶;酸性纤维素酶;工业生产;环境保护

摘要:概述了酶在食品工业、轻工业和环境保护中的主要应用。这些酶主要为淀粉酶、果胶酶、纤维素酶、 β -葡萄糖苷酶、蛋白酶、脂肪酶、植酸酶、木聚糖酶、漆酶、过氧化物酶、几丁质酶和几种极端酶,并探讨一些新型酶的应用前景。

Application Analysis for the Enzyme in Production

LIN Jian-cheng

(Environmental & Life Science Department, Putian University, Putian 351100, China)

Key words: amylase; pectinase; acidic cellulose; industrial production; environmental protection

Abstract: The application of enzyme in food industry, light industry and environmental protection is reviewed in this paper. These are amylase, pectinase, cellulase, β -glucosidase, protease, lipase, phytase, xylanase, laccase, peroxidase, chitinase and some extremozymes. The probable application of some new enzymes is also explored.

生物催化技术的深入研究与广泛应用,是继生物制药和生物科技农业之后生物技术发展的“第三次浪潮”,这一技术的核心就是生物催化剂的开发。酶作为生物催化剂,已广泛应用于工业、农业、医药和环境保护等各领域。本文着重分析酶在食品、轻工和环境保护行业中的一些应用,并探讨一些新型酶的应用前景。

1 酶在食品工业方面的应用

1.1 在葡萄糖、饴糖和果葡糖浆生产中的应用

淀粉酶是用途最广、产量最大的酶制剂品种,它可分为四大类: α -淀粉酶、葡萄糖淀粉酶(糖化酶)、 β -淀粉酶和异淀粉酶^[1]。 α -淀粉酶(液化酶)作用于支链和直链淀粉,水解的初级产物是糊精,其主要来源于霉菌和细菌,霉菌的 α -淀粉酶大都采用固体曲法生产,细菌的来源以液体深层发酵为主。最重要的工业 α -淀粉酶是从细菌中分离而来,

十分耐热,钙离子是其激活剂和稳定剂,反应一般在中性 pH 下进行。淀粉液化最典型的工艺是:在冷却到 95℃ 以前,在 100℃ 左右的喷气式蒸煮器中蒸煮 3—7 min,然后进一步反应 1—3 h。淀粉液化后再经糖化酶的催化将糊精全部水解成葡萄糖浆。目前,已选择性地从玉米等谷类或薯类等粗原料中将淀粉液化而提取出来用于生产葡萄糖。糖化酶的主要生产菌则是根霉、黑曲霉、拟内孢霉等,可从淀粉的非还原性末端逐个水解下葡萄糖,糖化酶对温度敏感,在糖化工艺中,将液化淀粉冷却到 60℃,pH 值降低至 4.5,可生产出 95—98% 的葡萄糖浆。

葡萄糖是重要工业原料,葡萄糖(甜度 73)再借助葡萄糖异构酶的催化,形成主成分为葡萄糖和果糖的高果糖浆,甜度可达 113,有“人造蜂蜜”之称。乳酸饮料、冰淇淋、蛋糕和果品罐头等均添加高果糖浆,美国可口可乐公司 50% 的甜味剂是高果糖浆^[2]。

收稿日期:2004-06-09

作者简介:林建城(1966-)男,福建莆田人,副教授。

β -淀粉酶是从直链或支链淀粉的非还原端每次水解两个葡萄糖,生成的产物为麦芽糖、带分支的糖链片断及少许葡萄糖,主要来源于高等植物,一些细菌和链霉菌也生产 β -淀粉酶。而异淀粉酶生产的菌种非常广泛,如:产气气杆菌、假单胞菌和链霉菌等,它能专一性分解支链淀粉分支处的 α -1,6糖苷键,使支链淀粉变为直链淀粉。 β -淀粉酶和异淀粉酶目前主要用于生产麦芽糖和啤酒外加酶法糖化中,我国民间利用大麦的麦芽根中所含的丰富的 β -淀粉酶来制作饴糖,其麦芽糖含量约30—40%。现可利用大米为原料工业化制备饴糖,麦芽糖含量可高达60—70%。若利用 β -淀粉酶和异淀粉酶配合使用,能提高麦芽糖产率95%左右。异淀粉酶常与糖化型淀粉酶或其他淀粉酶配合使用,大大提高淀粉的水解程度,用于酒精工业还可提高淀粉的出酒率。

1.2 在果蔬加工中的应用

在现代水果加工技术(AFP技术)工艺流程中,在果蔬汁的生产应用中最主要的酶是果胶酶,它广泛分布于植物果实和微生物中,工业生产果胶酶主要采用的是曲霉菌、青霉菌等真菌,在实际生产中,主要应用含有果胶甲基酯酶(PME)和聚半乳糖醛酸酶(PG)的一种真菌酶混合物。在果汁制备过程中,应用果胶酶制剂处理有助于压榨和提取汁液;在进行沉降、过滤和离心时,能促进凝聚沉淀物的分离,使果汁澄清;经酶制剂处理的果汁稳定,不再发生混浊,目前正广泛应用在苹果汁、柑桔汁、枇杷汁等果汁的生产中。

果胶酶在葡萄酒、枇杷酒等果酒的生产中也有重要的作用。除了果胶酶外,还有纤维素酶和半纤维素酶等。合理的酶制剂组分对加快澄清速度、缩短处理时间具有重要意义,同时使陈酿期中产生的沉淀物紧密,便于凝聚剂凝聚。

纤维素酶、木瓜蛋白酶和 α -淀粉酶这些酶一般是做为混合酶起到共同酶解的作用,其中纤维素酶主要是能够促进果汁的提取和澄清,提高可溶性固形物含量。粗纤维在纤维素酶的降解下,可得到50%可溶性糖和50%短链低聚糖,后者是饮料中的膳食纤维,对人体有一定的医疗保健作用。此外, β -葡萄糖苷酶可用于促进果蔬汁香气的产生,其作用于果蔬中单萜类物质与吡喃、呋喃糖以键合态形式结合成的萜类结合物,水解出单萜类化合物,这是嗅觉最为敏感的芳香物质^[9]。而用蛋白酶、半纤维素酶和葡萄

糖苷酶处理大豆,则可脱除去大豆制品中的豆腥味。

1.3 在蛋白制品加工中的应用^[4]

蛋白酶、磷酸酯酶、酯酶和糖苷酶等水解酶在肉的嫩化中有重要作用,这些酶存在细胞的溶酶体中,动物剖杀后凉置一段时间(2—3d),通过蛋白酶水解蛋白质形成氨基酸,核苷酸经磷酸酯酶和脱氨酶的作用,生成呈味核苷酸。目前,从木瓜和米曲霉中提取的耐热性能好的木瓜蛋白酶是市面上嫩肉粉的主要成分。酶制剂已普遍用于蛋白制品的加工中,凝乳蛋白酶主要用于奶酪的制造;乳糖酶是通过水解乳中的乳糖生产低乳糖奶,现可用固定化乳糖酶连续生产;过氧化氢酶则可除去杀菌处理后残存在牛奶或奶酪中的过氧化氢;利用蛋白酶还可生产可溶性鱼蛋白粉和鱼露等。

2 酶在轻工业方面的应用

2.1 在纺织品的光洁整理—生物抛光中的应用^[5-6]

针织产品常出现的纺织物表面起球及绒毛等现象,麻纱线纺纱由于纱线的羽毛易暴露于表面而产生明显的刺痒感。目前主要应用的酸性纤维素酶能够对织物表面或伸出织物表面的茸毛状短小纤维进行降解为葡萄糖单体,使织物表面绒毛减少,起球趋势降低,手感、悬垂性、吸水性和服用性能得到改善。纤维素酶用量在0.5—3%,可达到满意的整理效果。

2.2 在石磨牛仔裤制作中的应用

传统的牛仔裤加工是用浸渍过次氯酸钠和高锰酸钾的浮石对织物进行“石磨”,使得厚重的绵斜纹牛仔裤色泽变得蓝白相间,但这种加工工艺对牛仔裤的强度损伤太大,使用寿命缩短,并且加工工艺也污染了环境。目前,在预水洗和退浆后,再用中性纤维素酶洗,效果好,对设备磨损小,节约用水,也有利环保。

2.3 在丝绸脱胶和羊毛除垢中的应用

蚕丝做原料织成的绸缎中,因蚕丝丝蛋白表面有一层主要由球蛋白组成的丝胶包裹,必须去除才能露出有光泽的丝纤维。胰蛋白酶、木瓜蛋白酶和微生物蛋白酶被用于降解球状蛋白质,而丝纤维是纤维状蛋白质,分子间结合力强,结构稳定,对蛋白酶有较强的抵抗力。传统的蚕丝脱胶是采用皂碱法,即在高温下纯碱加肥皂,既耗用了大量化学试剂和能源,污染了环境,出丝率又低。此外,还可用蛋白酶去除羊毛表面的鳞垢,提高羊毛的着色率,酶加工工艺中常采用植物性蛋白酶,如

菠萝蛋白酶、木瓜蛋白酶和黑曲霉酸性蛋白酶等。

2.4 在发酵工业上的应用

酒精、酒类、乳酸等发酵所使用的酵母或细菌等微生物,不能直接利用淀粉或纤维素进行发酵,对含淀粉的发酵原料先利用 α -淀粉酶液化和糖化酶糖化,对含纤维素的发酵原料先经纤维素酶的水解转化,必须分别将它们转变为可发酵葡萄糖。若纤维素酶应用于白酒酿造中,可提高3—5%的出酒率,且酒体质量纯正,淀粉和纤维利用率高达90%;而纤维素酶用于固态无盐酱油发酵中,能将包裹蛋白质的纤维素分解,便于蛋白酶分解蛋白质,可提高酱油得率,加快发酵速度,改善酱油风味和质量。

2.5 在洗涤剂中的应用

在日本、欧洲和美国,加酶洗涤剂占洗涤剂总产量的比例分别为70%、90%和95%。目前,我们国家加酶洗涤剂约占洗涤剂总量的10—15%。碱性蛋白酶是目前最广泛应用于洗涤剂中的用于清除蛋白污垢的酶,添加量为洗涤剂的0.1—1.0%。实际上衣服污垢中脂肪污垢是蛋白污垢的5—9倍,因此,能分解多种动植物油脂的碱性脂肪酶在洗涤剂、食品和制革等行业也已得到广泛运用。目前生产的碱性脂肪酶胰滋功能香皂,去污力强,中外合资的“奥妙”、“碧浪”和“白猫”等洗衣粉,均有加入碱性脂肪酶。该酶基因也被克隆入适合发酵生产的米曲霉中,运用基因工程技术生产的碱性脂肪酶已走向市场。由于单一酶在功效上的局限性,目前提倡复合酶以碱性磷酸酶、碱性脂肪酶、碱性纤维素酶和淀粉酶等四种酶进行配伍使用。^[7]

2.6 在饲料中的应用

纤维素酶能降解纤维素转变为可被利用的D-葡萄糖,在饲料工业中的应用效果已得到肯定。在青贮饲料中添加纤维素酶制剂,使青贮饲料中纤维素、半纤维素和果胶等含量发生变化,从而提高青贮饲料的营养价值。有很多关于纤维素酶降解纤维废弃物如糖渣、木屑、蔗渣和稻草等的研究成果,并在生产上得到运用,取得很好的经济效益。

植酸酶的作用是催化植酸(肌醇六磷酸)水解成肌醇和磷酸,植物性饲料中60—80%的磷是以植酸磷形式存在的,这些磷只有在酶的作用下生成游离的磷才能供畜禽吸收。非反刍动物的消化道中缺乏植酸酶,对磷的利用率极低,猪只能利用玉米中的磷的10—20%,豆饼中的磷的25—35%。饲料中

利用植酸酶,不仅提高植酸的利用率,减少磷污染,还可增加钙、镁、铜、锌、锰和铁等矿物质的生物利用率,提高蛋白质和氨基酸的消化率^[8]。但是,植酸酶成本高,近年DNA重组技术的应用使得酶活力和产量大幅度的提高,可望得到广泛的应用。

3 酶在环境保护上的应用

3.1 用于产品加工过程中以降低生产污染

3.1.1 在造纸工业上的应用

造纸工序之一是纸浆漂白,传统的化学漂白法是采用氯和氯化物对纸浆漂白,含氯漂白的废液含有很多有毒的氯化有机物(如三氯甲烷、各种氯代酚、二恶英等等)。在使用化学漂白剂前用木聚糖酶来处理,可以减少氯和氯化物及其他化学漂白剂的用量,并提高纸浆的白度。

木聚糖酶的作用是通过水解半纤维素以增加木素的溶出,要从根本上除去纸浆中残留的木素,消除有毒含氯漂白废液污染,必须利用能够直接进攻木素的三种主要氧化酶:木素过氧化物酶、锰过氧化物酶和漆酶,漆酶被认为是最有应用前景的酶。利用木聚糖酶和漆酶的共同作用有望完全降解掉纸浆中残留的木素,实现真正意义上的生物漂白^[9]。

3.1.2 在制革业中的应用

制革的首道工序是脱毛,传统工艺是用灰碱法脱毛:生石灰加硫酸钠,碱性的灰碱水使皮发松,硫酸钠使毛容易脱落。但硫酸钠和猪皮作用后产生一种很强的硫化物,味臭有毒,污染环境,灰碱液腐蚀设备和产房。目前应用的胰蛋白酶制剂对皮革进行软化和脱毛,可减轻生产中的污染,有利实现工艺过程生态化和无废生产,真正实现清洁生产的目标。

3.2 直接应用于对污染物进行降解

过氧化物酶已被广泛地应用在废水处理中^[10],由白腐真菌(降解木材的木腐菌,如黄孢原毛平革菌)分泌的三种胞外酶:木质素过氧化物酶、乙二醛氧化酶和漆酶,能降解木质素及与木质素结构相似的多种有机化合物(如:多氯联苯、多氯脱氧对二苯及多环芳香族碳水化合物),在治理重油、多环芳香烃、四氯苯酚的污染中得到广泛应用,利用黄孢原毛平革菌治理环境污染已成为黄孢原毛平革菌技术走向工业化的最活跃的研究方向。而辣根过氧化物酶是在酶处理废水中运用最多的一种酶,主要集中在含酚污染物的处理上。在过氧化氢存在时,能催化多种有毒的芳香族化合物,其中包括酚、苯胺、

联苯胺及其有关的异构体,反应产物是不溶于水的沉淀物,其应用主要集中在含酚污染物的处理上。

漆酶则是一种多酚氧化酶和含铜糖蛋白酶,能氧化多达 67 种底物,如酚及其衍生物、芳胺及衍生物和无机络合物等。在工业“三废”、化学农药中往往含有毒物酚或芳胺,用固定化漆酶处理纸厂废水,能有效地除去甲基酚。同时,漆酶对去除废水中的木质素衍生物、单宁和酚醛化合物等有毒物也有良好效果。

3.3 在极端环境下处理废水

极端酶是由在极端环境下生存的嗜极菌分泌或与极端环境下生存有密切关系的酶^[11],如:嗜热酶、嗜碱酶和耐有机溶剂酶等。已知能在 100℃ 甚至更高温度下生长的嗜热菌有 20 多种,它们中的蛋白酶、淀粉酶和 DNA 聚合酶等在 100℃ 甚至 140℃ 的情况下仍能保持活力。许多排放的工业废水温度较高,可利用嗜温菌产生的嗜热酶处理焦化厂排放的废水,对废水中的酚、氰等污染物去除率较高。而洗涤剂工业、印染工业和造纸工业产生的是大量碱性废水,可用嗜碱菌和嗜碱酶对这些废水进行生物处理。工业用途上可用做去污剂(pH 值 8.0—10.5)的添加成分,嗜碱枯草芽孢杆菌的耐碱蛋白酶已投入商品化生产。目前,非水相催化作用的发现,使得酶在有机溶剂中的作用成为可能,这些酶在有机溶剂中能起催化硝基转移、硝化、硫代硝基转移、酚类的选择性氧化和醇类的氧化作用。

3.4 在生物防治中的应用

几丁质酶作用于几丁质催化,水解成 N-乙酰-D-葡萄糖胺,广泛存在于微生物、植物和昆虫等生物体内。因许多病原菌和昆虫以几丁质作为基本结构成份,故利用产几丁质酶的微生物对许多植物致病菌有很强的控制能力。有研究表明:几丁质酶与昆虫或甲壳动物的蜕皮也有密切关系,利用几丁质酶抑制剂对昆虫外壳的形成有抑制作用能使昆虫或甲壳动物致杀。几丁质酶在害虫防治中的应用,主要是作为 Bt 制剂和昆虫病毒制剂的添加剂,如:将环状芽孢杆菌几丁质酶粗制剂加入 Bt 制剂,提高对小菜蛾的毒杀能力;淡紫拟青霉几丁质酶则是一种对植物线虫有生防活性的酶。目前,还从菜青虫、棉铃虫以及甲壳动物内脏中提取到几丁质酶,故有望在生物防治中起重要作用。^[12]

随着人们对酶和酶技术的研究的不断深入,

酶的应用前景也将更加广阔。特别是在 20 世纪 80 年代由 Cech 和 Altman 等人发现了 RNA 也具有催化能力^[13],从而对酶的概念又有了新的认识,这一领域的研究得到了迅猛发展。有研究表明^[14]: RNAase 或人工修饰的 RNAase 可以阻断某些不良基因的表达,有可能发展成为基因治疗药物或治疗艾滋病等病毒性疾病的药物。在新酶的研究和开发中,端粒酶也成了人们研究的热点,发现端粒酶与细胞衰老和癌症有密切的关系,所以对端粒酶活性的抑制,很可能成为一个有意义的肿瘤治疗途径。此外,对其他新型酶,如抗体酶、人工模拟酶、生物工程酶以及杂交酶等的研究的不断深入,必将促进酶在各行业各领域发挥更重要的作用。

参考文献:

- [1] 张树政. 酶制剂工业(下册) [M]. 北京: 中国科学出版社, 1984: 456-556.
- [2] 蔡谨, 孟文芳. 生命的催化剂——酶工程 [M]. 浙江: 浙江大学出版社, 2002: 53-55.
- [3] 陈穗, 何松. 酶技术在果蔬汁加工中的最新应用 [J]. 食品科技, 2001 (1): 51-52.
- [4] 郭勇. 酶工程 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1994: 260-262.
- [5] 张才喜. 纤维素酶与生物抛光技术 [J]. 生物学杂志, 1997, 14(46): 48.
- [6] 黄荣连, 许德生, 吕景春, 等. 运用生物酶整理开发麻棉针织产品 [J]. 针织工业, 2002 (1): 59-61.
- [7] 夏良树, 聂长明, 郑裕显. 洗涤剂用复合酶组分间配伍性能研究 [J]. 东华大学学报(理工版) 2001, 16(2): 55-58.
- [8] 马玺, 单安山. 植酸酶研究进展及其在饲料工业中的应用 [J]. 粮食与饲料业, 2001 (4): 27-30.
- [9] 毛丹漪, 戴蓓, 余菁. 酶在造纸工业中的应用 [J]. 造纸化学品, 2002 (2): 38-41.
- [10] 邵凤琴, 韩庆祥. 酶工程在污染治理中的应用 [J]. 石油化工高等学校学报, 2003, 16(2): 36-40.
- [11] 翁樑, 冯雁. 极端酶的研究进展 [J]. 生物化学与生物物理进展, 2002, 29(6): 847-850.
- [12] 韦新葵, 雷朝亮. 几丁质酶在植物保护中的研究与应用进展 [J]. 湖北植保, 2002 (1): 37-40.
- [13] 邹国林, 朱汝璠. 酶学 [M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1997: 14-19.
- [14] 郭勇. 酶工程研究进展与发展前景 [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2002, 30(11): 130-133.

[责任编辑 林振梅]